

THIN LITHIUM BATTERY AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP9213286
Publication date: 1997-08-15
Inventor: FUJII TOSHISHIGE; OSAWA TOSHIYUKI; IIDA TOMONORI; BETSUPU AKINOBU
Applicant: RICOH CO LTD
Classification:
- **international:** H01M2/02; H01M10/38; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19960035392 19960130
Priority number(s):

Abstract of JP9213286

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin and light lithium battery with an excellent leaktightness and no moisture permeability, by leading in a generator element from the opening of a thin container, and then, sealing the opening by a lid plate, and jointing the container and the lid plate.

SOLUTION: A thin metal plate is molded to form a thin container having an opening on the surface parallel to a generator element. After the generator element is led in from the opening, a lid plate is loaded, and the thin container and the lid body are jointed to seal the opening. The container has a rectangular form, and the thickness of the using metal plate is preferable to be less than 0.4mm. The jointing of the lid plate and the container is carried out by a YAG laser welding and the like. And when necessary, a shield plate is provided between the weld of the thin container and the lid plate, and the generator element. Furthermore, a resin mold is applied after the opening of the container is sealed. Consequently, the mold of the battery can be made in an even thin film.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213286

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	2/02		H 0 1 M	2/02
	10/38			10/38
	10/40			10/40
				K
				Z

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-35392

(22) 出願日 平成8年(1996)1月30日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 飯田 智規

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄形リチウム電池および該電池の製造法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池系に不適であるラミネートフィルムを用いずこれまでに用いられたことのない薄い板厚の金属板を成形してなるリチウム電池用薄形電池容器を作製し、耐漏液性に優れ水分透過性のない薄くて軽量の薄形電池の提供。

【解決手段】 金属板を成形してなる電池容器中に発電要素を導入してなる薄形リチウム電池において、電池容器が、発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器と前記開口部に載置した蓋板との接合により封口して形成されたものであることを特徴とする薄形リチウム電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属板を成形してなる電池容器中に発電要素を導入してなる薄形リチウム電池において、電池容器が、発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器と前記開口部に載置した蓋板との接合により封口して形成されたものであることを特徴とする薄形リチウム電池。

【請求項 2】 発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器が、角形である請求項 1 記載のリチウム電池。

【請求項 3】 金属板が 0.4 mm 以下の板厚のものである請求項 1 または 2 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 4】 蓋板が 0.3 mm 以下の板厚の金属板である請求項 1、2 または 3 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 5】 薄形容器の開口部の外寸と同じ外寸を有する蓋板と薄形容器が、レーザー溶接によって溶接されたものである請求項 1、2、3 または 4 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 6】 レーザー溶接が YAG レーザー溶接機によって行われたものである請求項 1、2、3、4 または 5 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 7】 薄形容器と蓋板の溶接部と発電要素の間に遮熱板を設けたものである請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 8】 遮熱板の形状が波状である請求項 7 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 9】 遮熱板が金属製であり、その熱伝導率が 250 (W/m・K) 以下である請求項 7 または 8 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 10】 封口後樹脂モールドを施したことを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 または 9 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 11】 厚さが 5 mm 以下の請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 または 10 記載の薄形リチウム電池。

【請求項 12】 金属板を成形してなり、かつ発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器中に、前記開口部から発電要素を導入した後蓋板を載置し、前記薄形容器と前記蓋板との接合により前記開口部を封口したことを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 または 11 記載の薄形リチウム電池の製造法。

【請求項 13】 発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器が、角形である請求項 12 記載の薄形リチウム電池の製造法。

【請求項 14】 蓋板として、その外寸が開口部の外寸と同じものを使用する請求項 12 または 13 記載の薄形リチウム電池の製造法。

【請求項 15】 薄形容器と蓋板との接合を YAG レーザー溶接機によって行うことを特徴とする請求項 12、13 または 14 記載の薄形リチウム電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は薄形リチウム電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけ OA 分野においてはデスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラなどの新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中でこれらの電力を支える二次電池にも高性能化が要求されている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に代わる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速に進められてきた。リチウム二次電池においては、電極面積を広げて電流放電時の電池特性を良好にするために、正極板と負極板とをセパレーターを介して渦巻き状に巻回して電池が構成される場合が多い。このようなときに構成される電池の形状としてはほとんどが円筒形である。しかし近年電池を使用する機器の設計者からは電池形状を機器の形状に合わせたものにするようにとの要望が多く寄せられるようになってきた。この要望に応える形で近年角形の電池が開発されている。この電池ケースは現在内側と外側とにニッケルメッキをした鋼板、もしくはステンレスを材料として製造されている。これらの電池ケースに蓋部を封口する際に用いられる有効な方法の一つにレーザー溶接が用いられる。しかしながらレーザー溶接は封口部の温度上昇が大きく、内部要素、特にセパレーターが融解し、ショートなどの原因ともなっていた。また、近年電池の薄型化への要望も大きくなっているが、角形の容器を絞り加工によって作製する場合深い絞りの加工技術には限界があり、数 mm という薄型容器を得ることは非常に困難であるため自ずとそのサイズは決まってしまう。即ち図 1 のように A 面からの絞り加工により薄型容器を作製する場合、ある程度の電池の大きさの厚さの薄型容器でないと作製が困難であり、B 面の面積も大きなものが得られなかった。図 7 および 8 に電池容器の厚みと絞り可能な深さとの関係を示す。絞る板厚は厚い方が絞りやすいが、電池の厚みが 5 mm 以下になると急激に絞る技術が困難となる。従って 5 mm 以下の厚みの薄型電池を作製することは非常に困難であった。また、電池厚みを薄くすればするほど電池内部要素を電池容器へ挿入することが困難となり、内部要素を金属製のカバーなどで包み込んで挿入する（特開平 6-150974）等の工夫が必要であった。しかし前記発明では薄型電池にすればするほど金属製のカバーの厚みが体積エネルギー密度を低くする要因として大きく影響するため厚み 5 mm 以下の薄型電池においては実用的でなく、また厚み 5 mm 以下の電池においては、前記発明を用いても挿入は困難であった。また従来薄型の

リチウム電池を作製する方法としてラミネートフィルムが用いられてきた。即ちラミネートフィルムで発電要素を実装すれば非常に薄くて軽量の電池容器を得ることが出来るが、リチウム電池は水分透過を遮断しなければならず、ガス発生 の恐れもあるため該フィルムによる実装方法はリチウム電池系に用いるには問題があった。また該フィルムによる実装では封口する際に鋳部を周辺に設けて熱融着などの方法により封止しなければならず、面積的にも電池発電要素よりかなり大きくなり体積エネルギー密度も小さくならざるを得なかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題点を鑑みなされたものであり、リチウム電池系に不適であるラミネートフィルムを用いずこれまでに用いられたことのない薄い板厚の金属板を成形してなるリチウム電池用薄形電池容器を作製し、耐漏液性に優れ水分透過性の低い薄くて軽量の薄形電池を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明によれば、非常に薄厚、好ましくは0.4mm以下、さらに好ましくは0.2~0.05mm程度の板厚の金属板より構成され、かつ発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器、特に角形の容器と、非常に薄厚、好ましくは0.3~0.02mmの板厚の前記開口部に載置した蓋板との接合により封口して形成される電池容器および該電池容器内に発電要素が導入された薄形リチウム電池を提案することにより、前記課題を解決した耐漏液性に優れ、水分透過性がなく、かつ非常に薄形のリチウム電池、例えば5mm以下で軽量で、かつ角形のリチウム電池を得ることに成功した。本発明の前記薄形リチウム電池は、前記の電極と平行な面に開口部を有する薄形容器の開口部から発電要素を導入した後、前記開口部を蓋板により封口した後、前記薄形容器と蓋板とを接合して作製することができる。本発明で使用する前記薄形容器は、図2に示すような構造のものであり、該図のB面からの絞り加工により作製することができる。前記薄形容器と蓋板との接合は、薄形容器に蓋をはめ込む方法(図3)では接合部の立ち上がりがあるため容器の厚みが増し、薄型容器の特徴が薄れてしまうし、またこの方法では、容器と蓋板の寸法制度が極めて高くなければピンホールが生じ、漏液が発生するという問題点がある。そこで薄形容器開口部の外寸と実質的に同じ外寸とした蓋板を薄形容器に載置し(図4)熱溶接することにより(図5)薄型電池容器の特徴を減ずることなく耐漏液性に優れた薄形電池を得るに至った。前記熱溶接は局所的に溶接でき、内部への熱影響が比較的小さく信頼性の高い溶接ができる等の理由からレーザー溶接が好ましく、また該レーザーの照射は内部へのレーザ

ーの侵入を防止するため蓋板面上方もしくは斜め上方より行うのが好ましい。ただ、前記レーザー溶接を行う場合、発電要素とレーザーによる前記溶接部が接近しているため、レーザー溶接部の温度上昇による電池発電要素へのダメージが問題になる。特に電池要素中のセパレーターは約150℃付近に融点を有しており、レーザー溶接時にセパレーターが溶けショートなどの原因となっていた。そこでできるだけ溶接時のレーザー強度を下げなければならなくなる。しかし、レーザーのパワーを下げると溶接が不十分となり、漏液が観測された。これら問題を解決するために、本発明者らは以下の(1)および(2)の手段を開発した。

【0005】(1)前記薄形容器の蓋板として板厚を0.3mm以下というこれまでの0.6から0.8mmの板厚の電池容器の板厚であるよりも非常に薄い板厚のものを用いることにより、レーザーのパワーを下げても溶接強度が十分確保でき、内部へのレーザー溶接時の熱影響が大きく改善されることとなった。すなわち、図6に示すように0.3mm以上の板厚からレーザーの溶接強度を上げなければ溶接部の強度が不十分となり、レーザーの強度を上げることにより内部要素への熱影響が大きくなり歩留まりは低下した。前記の溶接に使用するレーザーの種類には炭酸ガスレーザー、アルゴンレーザー、窒素レーザー、YAGレーザーなどが挙げられるが、本発明に用いられるレーザー溶接方法としてYAGレーザー溶接機を用いることが最適であることを本発明者らは見いだした。特にYAGレーザーは、パルス方式でレーザーを発信させているが、1パルスあたりのレーザー強度を0.5~1.5Jの範囲で溶接を行うことにより、板厚が0.1mm以下の蓋板を充分な強さで溶接することが出来、また発電要素への熱影響を大幅に減少できることを見出した。前記のYAGレーザーを使用して前記溶接を行った場合の蓋の板厚と容器の歩留まりの関係を図6に示す。

【0006】(2)前記薄形容器と蓋板とのレーザー溶接を、薄形容器と蓋板との溶接部と発電要素との間に遮熱板を設けることにより、前記レーザー溶接時の発生熱が発電要素に伝わらず、安定性の高い角形リチウム電池が得られることを見出した。すなわち、電極の厚さ方向に開口部を有する薄形容器の開口部から発電要素の周縁部を覆うようにして遮熱板を設置し、その後前記開口部から発電要素を導入し、次に前記開口部を蓋板により封口した後、前記薄形容器と蓋板とをレーザー溶接することにより、前記(1)の場合に比較して、さらに発電要素への熱影響を大幅に減少できる。また、この遮熱板を使用する場合も、蓋板の板厚は0.3mm以下のものが好ましいが、前記のように遮熱板を使用することにより、発電要素への熱影響を大幅に減少できるので、0.3mmを超えるもの、例えば0.3~0.8mm程度のものであっても前記レーザー溶接を行うことができる。

板厚が 0.15 mm、厚さが 2.8 mm、また開口部が 45 cm²である前記薄形容器中に発電要素を導入した後、前記開口部を図 4 のように板厚 0.1 mm の蓋板で封口した後、1 パルスあたりのレーザー強度が 0.5 ~ 1.5 J である YAG レーザー溶接機を使用し、かつ熱伝導率が SUS 製の遮熱板を使用した場合と使用しない場合に分けて、前記薄形容器と蓋板とを熱溶接した場合の溶接部からの距離 (mm) と発電要素の昇熱温度

(°C) との関係を図 9 に示す。図 9 の結果から、前記遮熱板を設置しない場合においては内部の温度がセパレーターの融点である 150 °C を大きく上回ってしまうが、設置することによりその温度は下がり、例えば溶接部からの距離が 0.5 mm であっても 150 °C より低く、セパレーターの融解することによる内部短絡は皆無となり、その効果は歴然である。

【0007】本発明で使用する前記遮熱板は、図 12、13 および 14 に示すように電池容器内で該容器の稜線部分に沿ってほぼ直角に折れ曲がった細帯状のものであり、かつ発電要素の稜線および稜線の近傍を覆って電池容器内部に配置が可能なるものである。また、前記遮熱板としては、図 14 に示すように波状のもの、特にレーザー加熱面側に設けるのが好ましい。前記遮熱板の幅および長さは、発電要素のセパレーターの融解を生じることが無い範囲のものであれば良い。さらに前記遮熱板は、前記折り曲り部のコーナーの半径が 0.5 mm 以上の R (アール) 部分を設けるのが好ましい。このような R (アール) 部分を設けることにより、レーザー溶接部と遮熱板との間に空隙部を形成するのが好ましく、それによって発電要素への熱影響を格段に減少することができる。

【0008】図 10 に前記の遮熱板のコーナーのアールの大きさと完成電池の歩留まりとの関係を示す。図 10 の結果から、遮熱板のコーナーの R (アール) が小さいと完成電池の歩留まりも低くなるが、R (アール) の大きさを 0.5 mm 以上とすることにより、完成電池の歩留まりを大きく上げることができ、実質的に 100 % とすることができた。但し、前記のように R (アール) は 0.5 mm 以上が好ましいが、R (アール) が大きすぎると内部要素のエッジ部を押しつぶす結果を引きおこすので R (アール) は 2.0 mm 以下が好ましい。さらに遮熱板自体が熱伝導率の低い材料で形成されたのであれば、さらに発電要素への熱影響を改善することができる。すなわち、本発明者らは様々な金属の熱伝導率とそれらの金属を遮熱板として用いた場合の完成電池の歩留まりとの関係を検討した結果、図 11 に示すように遮熱板の熱伝導率が 250 (W/m・K) 以下である場合には遮熱効果が大きく向上し、完成電池の歩留まりが実質的に 100 % となること、および前記遮熱板の材質としては鉄、ステンレス、ニッケルクロム合金、炭素銅、ニッケル、ビスマス等が好ましいことを見出した。ま

た、この遮熱板の厚さは、該遮熱板を構成する素材の熱伝導率の大きさによっても相違するが、通常 0.05 ~ 0.2 mm の範囲のものが好ましい。前記厚さが 0.2 mm を越えるとエネルギー密度が低くなり、また、0.05 mm 未満では遮熱効果が低くなる。

【0009】本発明の電池において用いられる正極活性物質は TiS₂、MoS₂、Co₂S₅、V₂O₅、MnO₂、CoO₂ 等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物およびこれらと Li との複合体、有機物の熱重合体である一次元グラファイト化合物、フッ化カーボン、グラファイトあるいは 10⁻² S/cm 以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリフェニルベンジジン等の高分子およびこれらの誘導体が挙げられる。本発明の電池に用いられる負極材料としてはリチウム金属、リチウム合金もしくは炭素材料が用いられる。炭素質負極活性物質としてはグラファイト、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、本発明では、(1) フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を 400 ~ 800 °C の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性ないしは半導体炭素、(2) 石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を 800 から 1300 °C での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、(3) コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を 2000 °C 以上の温度で還元雰囲気下焼成してなる炭素体、および天然グラファイトなどのグラファイト系炭素体、等が用いられる。炭素体のシート化は炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作成される。電極はこれに必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着などの方法により担持することにより製造することができる。

【0010】本発明に使用する電解液としては有機非水系極性溶媒を使用するが、有機非水系極性溶媒として非プロトン性でかつ高誘電率のものが好ましい。その具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチrolakton、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、ジメトキシカーボネート、ジエトキシカーボネート等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。また、従来エチレンカーボネートの低温による凝固が電池の低温特性を決定していたが、エチレンカーボネートと同様なカーボネート系材料であるプロピレンカーボネート、ジメトキシカーボネートを混合することにより、低温による凝固を防ぎ、電池の低温特性の改善をすることができる。電解質濃度は使用する正極、電解質および有機非水系極性溶媒の種類などによって異なるので一概に規定することはできないが、通常 0.1 ~ 1.0 mol/l の範

用とするのがよい。

【0011】本電池に使用する正極集電体としては例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタンなどの金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維などからなる網や不織布が挙げられる。中でも電気伝導度、化学的安定性、電気化学的安定性、経済性、加工性を考えるとアルミニウム、ステンレスを用いることが特に好ましい。更に好ましくはその軽量性からアルミニウムが好ましい。更に本発明に使用される正極集電体層および負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面が大きくなるとともに密着性も向上し電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作成においては粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムを用いるのが好ましい。アルミニウムは柔らかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化を施すことが難しく、アルミニウム自体の変形を招いてしまう。これに対して、エッチング処理はアルミニウムの変形やその強度自体を下げることなく、ミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。通常、当該電池容器はステンレススチール、ニッケルメッキ加工炭素鋼などで製作されることが多いが、耐食性などに支障がなければ特に限定されるものではない。すなわち、ステンレススチール、鉄、ニッケル、アルミニウム、もしくはこれらの合金が使用可能である。

【0012】本発明の電池においてはセパレーターを使用することができる。セパレーターとしては電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーター例としてはガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレンなどの高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。また電解液を用いたリチウム電池に本発明のリチウム電池用角形容器を適用すると、容器板厚が薄いためにガス発生が内部で起こった際その量が微量でも該角形容器が膨らんでしまう恐れがある。そこで本発明においては電解液の代わりに固体電解質を用いることが好ましい。固体電解質を用いることにより内部でのガス発生が無くなり、本角形リチウム電池がガス発生により膨らんでしまうという問題を解決することが出来る。固体電

解質としては例えば無機系では AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI 、等の金属ハロゲン化物、 RbAg_4I_5 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ イオン伝導体などが挙げられる。また有機系ではポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル等をポリマーマトリクスとして電解質塩を溶解せしめた複合体、あるいはこれらの架橋体、低分子ポリエチレンオキシド、ポリエチレンイミン、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質が挙げられる。本発明において用いられるゲル状高分子固体電解質は通常の電解液に重合性化合物を加え、熱あるいは光によって重合を行い電解液を固体化するものである。より具体的には WO 91/14294 記載のものが用いられる。重合性化合物としてアクリレート（たとえばメトキシジエチルグリコールメタアクリレート、メトキシジエチレングリコールジアクリレート）系化合物を過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、メチルベンゾイルホルメート、ベンゾインイソプロピルエーテル、等の重合開始剤を用いて重合させ電解液を固体化するものである。このような固体電解質の中でゲル状高分子固体電解質を用いることによりイオン伝導度、可とう性を格段に向上することが見いだされた。本発明における薄形電池は非常に薄い材質で形成されているため外部からの衝撃などにより容易にへこみもしくは変形する可能性がある。この様な問題を解決するために本発明者らは鋭意検討した結果、本発明の薄形電池に封口後樹脂モールド処理を施すことによりその強度を格段に向上させることに成功した。モールド用樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン樹脂、ポリエステルなどが例示できる。またこれらの樹脂を塗布する方法としてキャストコーティング、エアドクタコーター、スプレイコーティング、ディップコーティングなどが挙げられるが、本発明者らは鋭意検討した結果前記電池のモールドに用いられる方法としてスプレイコーティングが最適な方式であることを見だし、本方式により電池のモールドを均質な薄膜とすることに成功した。以下その詳細は実施例で説明する。

【0013】

【実施例】

実施例 1

正極は LiCoO_2 と導電材としてのカーボン粉末及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを 91 : 2 : 7 の重量比で混合し、有機溶剤を用いて調製したペーストを、厚み $15\ \mu\text{m}$ の SUS 箔の両面に均一に塗布乾燥処理を行ったものである。負極は黒鉛と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを 91 : 9 の重量比で混合し、有機溶剤を用いて調製したペーストを厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に均一に塗布乾燥処理をしたものを用いた。これらの電極をそれぞれ幅 58 mm、高さ 75 mm のサイズに打ち

抜き、多孔性のポリプロピレン製フィルム（商品名セルガード）を用いて正極を袋状に包んだ。本セパレーターに 1.8 M 濃度の $\text{LiPF}_6 + 0.2 \text{ M}$ 濃度 LiBF_4 /（プロピレンカーボネート+ジメトキシエタン）（体積比 7 : 3）の電解液 80 %、エトキシジエチレングリコールアクリレートを 19.2 %、ベンゾインイソプロピルエーテルを 0.8 % 混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射しゲル化させた。負極についても同様のゲル溶液を浸透させゲル化を行った。その後正、負極を交互に積層させて内部発電要素を得た。ニッケルメッキを施した厚さ 0.2 mm の鋼板を図 2 のように成形加工したケース（幅 60 mm、高さ 80 mm、厚さ 2.5 mm）に該内部発電要素を挿入後厚さ 0.1 mm の蓋板を図 4 のように載置し図 5 の様に溶接を行った。レーザー溶接機は出力 100 W のパルス式 YAG レーザー溶接機を使用し、NC コントローラーによってケースを送る方法を探った。また溶接部のビードの密度は 3（個/mm）を基準とした。溶接部の送り速度は 20（mm/s）と一定に保ち、同時にレーザー発振数は 60（puls/s）、1 パルスあたりのエネルギーは 1.0 J となるようにした。封口後本電池の正負極

の端子部をメンディングし 4 つのスプレーガンによって液状化させたポリエチレン樹脂を吹きつけ本電池をモールドした。

【0014】比較例 1

ニッケルメッキを施した厚さ 0.5 mm の鋼板を成形加工したケース及び厚さ 0.5 mm の蓋からなる薄形電池を用いた以外は実施例 1 と同様。

【0015】比較例 2

図 3 のように蓋に立ち上がり部を 1 mm 設けた以外は実施例 1 と同様。このとき容器部の厚みは 3.5 mm となった。

【0016】実施例 1、比較例 1 および 2 の電池それぞれ 50 個を溶接後 60℃、95 RH % の高温層中に 180 日放置し、接合部からの電解液の漏液発生率を調べた。またそれぞれの電池を 500 mA の定電流で、4.1 V に至るまで充電して、続いて同じく 2.0 mA の定電流で端子電圧が 3 V に達するまで放電する充放電サイクル試験を室温下で 10 サイクル行った。10 サイクル目の体積当たりの容量密度を求めた。それらの結果を表 1 に示す。

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
180 日後の 漏液発生率 (%)	0	15	11
体積当たりの 容量密度 (mAh/cc)	51	35	36

表 1 に示すように比較例 1 では蓋の厚みが厚いためにレーザーによる溶接の信頼性が低くなり、放置後 180 日目には 15 % の電池から漏液が観察され、比較例 2 では蓋の精度がかなり高く要求されるため、11 % の電池から漏液が観察されたが、本発明による実施例 1 からは全く検出されず、電解液の漏液すなわち溶接欠陥は皆無であった。

【0017】実施例 2

正極は LiCoO_2 と導電材としてのカーボン粉末及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを 91 : 2 : 7 の重量比で混合し、有機溶剤を用いて調製したペーストを、厚み 15 μm の SUS 箔の両面に均一に塗布乾燥処理を行ったものである。負極は黒鉛と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを 91 : 9 の重量比で混合し、有機溶剤を用いて調製したペーストを厚み 15 μm の銅箔の両面に均一に塗布乾燥処理をしたものを用いた。これらの電極をそれぞれ幅 58 mm、高さ 75 mm のサイズに打ち抜き、多孔性のポリプロピレン製フィルム（商品名セル

ガード）を用いて正極を袋状に包んだ後正、負極を交互に積層させて内部発電要素を得た。本内部発電要素に 1.8 M 濃度の $\text{LiPF}_6 + 0.2 \text{ M}$ 濃度 LiBF_4 /（プロピレンカーボネート+ジメトキシエタン）（体積比 7 : 3）の電解液 80 % を浸透させた。ニッケルメッキを施した厚さ 0.2 mm の鋼板を図 2 のように成形加工したケース（幅 60 mm、高さ 80 mm、厚さ 2.5 mm）に該内部発電要素を挿入後、図 12 の様に直角に折り曲げ、折り曲げ部のアールを 0.5 mm に成形し、上面が図 14 のように波状になった板厚 0.1 mm のステンレス製薄板（遮熱板）を発電要素周縁部に図 13 のように設置し、厚さ 0.1 mm の蓋を図 4 のように載置し図 5 の様に溶接を行った。レーザー溶接機は出力 100 W のパルス式 YAG レーザー溶接機を使用し、NC コントローラーによってケースを送る方法を探った。また溶接部のビードの密度は 3（個/mm）を基準とした。溶接部の送り速度は 20（mm/s）と一定に保ち、同時にレーザー発振数は 60（puls/s）、1 パルス

あたりのエネルギーは 1.0 J となるようにした。これらの電池それぞれ 50 個を溶接後 60℃、95 RH% の高温層中に 180 日放置し、接合部からの電解液の漏液発生率を調べたが、漏液は皆無であった。またそれぞれの電池を 500 mA の定電流で、4.1 V に至るまで充電して、続いて同じく 2.0 mA の定電流で端子電圧が 3 V に達するまで放電する充放電サイクル試験を室温下で 10 サイクル行ったところ 10 サイクル目の体積当たりの容量密度は 51 mAh/cc であった。

【0018】以下、本発明の実施態様を示す。

1. 板厚が 0.2 mm 以下の金属板を成形してなるリチウム電池用薄形容器。
2. 金属板を成形してなる電池容器中に発電要素を導入してなる薄形リチウム電池において、電池容器が、発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器と前記開口部に載置した蓋板との接合により封口して形成されたものであることを特徴とする薄形リチウム電池。
3. 発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器が、角形である前記 1 ないし 2 のリチウム電池。
4. 金属板が 0.2 mm 以下の板厚のものである前記 2 ~ 3 の薄形リチウム電池。
5. 蓋板が 0.1 mm 以下の板厚の金属板である前記 2 ないし 4 の薄形リチウム電池。
6. 薄形容器と蓋板の溶接部と発電要素の間に遮熱板を設けたものである前記 2 ないし 5 の薄形リチウム電池。
7. 薄形容器と蓋板の外寸が同じものである前記 2 ないし 6 の薄形リチウム電池。

【0019】8. 薄形容器と蓋板との接合が、レーザー溶接によって溶接されたものである前記 2 ないし 7 の薄形リチウム電池。

9. レーザー溶接が YAG レーザー溶接機によって行われたものである前記 8 の薄形リチウム電池。

10. レーザー溶接を 1 パルスあたりのレーザー強度が 0.5 ~ 1.5 J である前記 8 ないし 9 の薄形リチウム電池。

11. 遮熱板の形状が波状である前記 2 ないし 10 の薄形リチウム電池。

12. 遮熱板が金属製であり、その熱伝導率が 250 (W/m・K) 以下である前記 11 の薄形リチウム電池。

13. 封口後樹脂モールドを施した前記 2 ないし 12 の薄形リチウム電池。

14. 厚さが 5 mm 以下の前記 2 ないし 13 の薄形リチウム電池。

15. 電解質層が固体電解質層である前記 2 ないし 14 の薄形リチウム電池。

16. 金属板を成形してなり、かつの発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器中に、前記開口部から発電要素を導入した後蓋板を載置し、前記角形容器と前記蓋板との接合により前記開口部を封口し、必要に応じて封

口後樹脂モールドを施したことを特徴とする前記 2 ないし 15 の薄形リチウム電池の製造法。

17. 発電要素と平行な面に開口部を有する薄形容器が角形である前記 16 の薄形リチウム電池の製造法。

18. 樹脂モールドをスプレーコーティングによって行う前記 16 ないし 17 の薄形リチウム電池の製造法。

19. 薄形容器と蓋板との接合を、YAG レーザー溶接機によって行う前記 16 ないし 18 の薄形リチウム電池の製造法。

20. 1 パルスあたりのレーザー強度が 0.5 ~ 1.5 J である前記 16 ないし 19 の薄形リチウム電池の製造法。

【0020】

【発明の効果】

(1) 本発明によれば、電極の厚さ方向に電池容器の開口部を有し該開口部から電池内部要素を挿入した後蓋板を載置し、該開口部を蓋板により封口することにより厚さ 5 mm 以下の薄型電池を大面積で作製することが可能となった。また薄形外装容器、特に角形の前記外装容器と前記外装容器内に挿入される発電要素である電極体とを備えた電池において、発電要素と平行な面に開口部を有し該開口部から該発電要素を挿入した後、蓋板、特に開口部の外寸と同じ外寸とした蓋板を載置した後、前記電池容器と蓋板をレーザー溶接、特に蓋板の上部よりレーザー溶接することによって封口することにより、これまで図 1 における B 面を大面積とした薄型の電池は作製不可能であったのに対し、図 2 のように絞りを行うことによってこれを得ることが可能となった。さらに前記レーザー溶接を 1 パルスあたりのレーザー強度を 0.5 ~ 1.5 J の範囲で溶接を行うことにより板厚が 0.1 mm 以下の蓋板を十分な強さで溶接することが出来、内部要素への熱影響を大幅に改善できる。

(2) 本発明によれば薄形容器、特に角形の前記外装容器と、前記容器内に挿入される発電要素である電極体とを備えた電池において、前記容器が電極の面方向に開口部を有し、該開口部からの周縁部に遮熱板として金属製の薄板を設置してなる該発電要素を挿入した後、蓋板を載置し、薄形容器の開口部に蓋板をレーザー溶接によって封口することにより電池発電要素への熱影響のない電池を得ることができた。

(3) 前記遮熱板が容器に沿って直角に折れ曲がっており、その角の半径が 0.5 mm 以上であることによりレーザー溶接部と該薄板とに空隙を設け、それによって内部要素への熱影響が格段に減少することができた。さらに遮熱板として図 14 のような形状が波状である遮熱板を用いることによりその効果は非常に大きなものとなった。また該遮熱板の熱伝導率が、250 (W/m・K) 以下であることによりその遮熱効果がさらに大きく向上させることができる。

50 (4) 電解液の代わりに固体電解質を用いることにより

内部でのガス発生が無くなり、角形リチウム電池がガス発生により膨らんでしまうという問題を解決することが出来た。

〔5〕 封口後樹脂モールド処理を施すことにより薄形電池の強度を格段に向上させることに成功した。

また、前記モールドに用いられる方法としてスプレイコーティングが最適であることを見だし、本方式により電池のモールドを均質な薄膜とすることに成功した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 薄形容器の斜視図である。

【図 2】 薄形容器の斜視図である。

【図 3】 薄形容器と立ち上がり部を有する蓋板とのレーザー溶接を示す図である。

【図 4】 同一外寸を有する薄形容器と蓋板とのレーザー溶接を示す図である。

【図 5】 実施例 1 の薄形容器と蓋板とのレーザー溶接を示す図である。

【図 6】 蓋の板厚と歩留まりとの関係を示すグラフである。

【図 7】 電池容器の厚みと絞り可能な深さとの関係を示すグラフである。

【図 8】 電池容器の厚みと絞り可能な深さとの関係を示すグラフである。

【図 9】 レーザー溶接時の熱影響を示すグラフである。

【図 10】 遮熱板のコーナーのアールと歩留まりとの関係を示すグラフである。

【図 11】 遮熱板の熱伝導率と歩留まりとの関係を示すグラフである。

【図 12】 遮熱板の斜視図である。

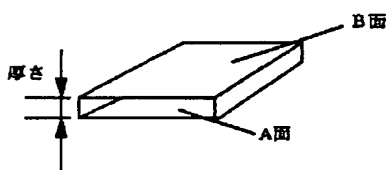
【図 13】 遮熱板を配置した角形リチウム電池の断面図である。

【図 14】 遮熱板の断面図である。

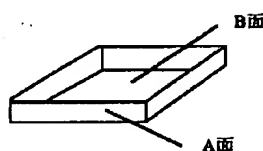
【符号の説明】

- 1 電池容器
- 2 蓋
- 3 端子
- 4 ビード
- 5 レーザー
- 6 薄板（遮熱板）
- 7 内部発電要素
- A 絞り加工を行う面
- B 絞り加工を行う面

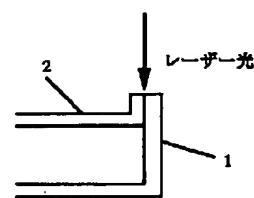
【図 1】



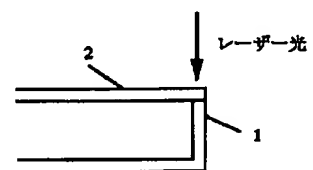
【図 2】



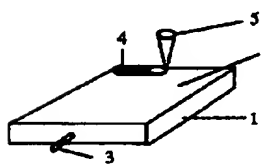
【図 3】



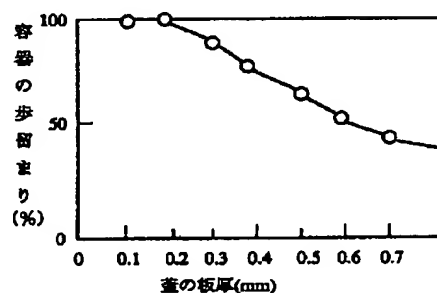
【図 4】



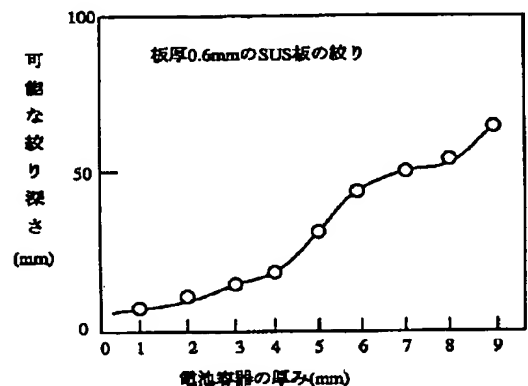
【図 5】



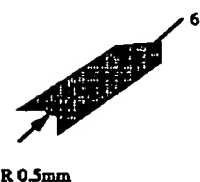
【図 6】



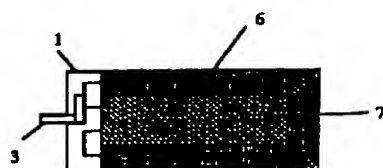
【図 7】



【図 12】



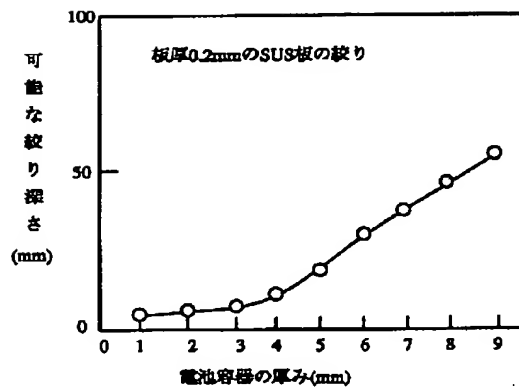
【図 13】



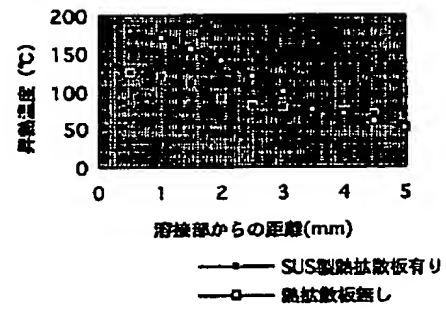
【図 14】



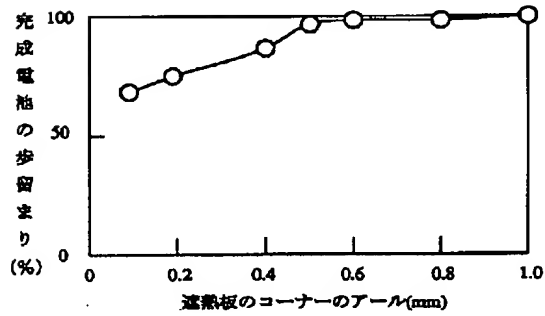
【図8】



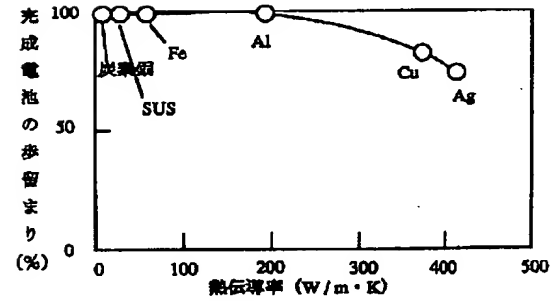
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 別府 皎宣
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内